

JP54078385

Publication Title:

THERMOLUMINESCENT                      FLUORESCENT                      SUBSTANCE  
AND THERMOLUMINESCENT DOSIMETER ELEMENT

Abstract:

**PURPOSE:** To provide a thermoluminescent fluorescent substance (TL fluorescent substance) of a specific compsn. of Ce-activated strontium silicate, the sensitivity of which is higher than the max. sensitivity of a conventional substance.

**CONSTITUTION:** The TL fluorescent substance is made of Ce-activated strontium silicate of formula I (where  $0.5 \leq x \leq 2.0$  and  $10^{-6} \leq a \leq 10^{-3}$ ).

**PROCESS:** The following 3 kinds of raw materials are weighed according to formula I, and sufficiently mixed with a ball mill or the like; SrO or a Sr cpd. easily convertible into SrO at high temp., SiO<sub>2</sub> or a Si cpd. easily convertible into SiO<sub>2</sub> at high temp., and Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or a Ce cpd. easily convertible into Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at high temp. A flux such as NH<sub>4</sub>Cl or NH<sub>4</sub>Br may be used if desired. The mixt. is then calcined in air at 800-1600 deg.C for 0.5-5 hr and recalcined under the same condition once or more to obtain a TL fluorescent substance of good TL intensity.

-----

Data supplied from the esp@cenet database - <http://ep.espacenet.com>

⑨日本国特許庁(JP)

⑩特許出願公開

⑫公開特許公報(A)

昭54—78385

⑪Int. Cl.<sup>2</sup>  
C 09 K 11/46 //  
G 01 T 1/11

識別記号 ⑫日本分類  
13(9) C 114.2  
111 J 14

庁内整理番号 ⑬公開 昭和54年(1979)6月22日  
7003—4H  
7156—2G

発明の数 2  
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑭熱蛍光性蛍光体および熱蛍光線量計素子

小田原市飯泉220—1

⑮特 願 昭52—145964

⑯発 明 者 人見禎一

茅ヶ崎市南湖2—12—23

⑰出 願 昭52(1977)12月5日

⑰出 願 人 大日本塗料株式会社

大阪市此花区西九条6丁目1番  
124号

⑱発 明 者 小寺昇

秦野市下大槻410番地 1—16  
—203

⑲代 理 人 弁理士 柳田征史 外1名

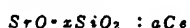
同 江口周作

明 細 書

1 発明の名称 熱蛍光性蛍光体および熱蛍光  
線量計素子

2 特許請求の範囲

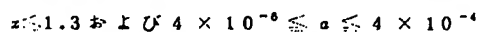
(1) 組成式が



(但し  $x$  および  $a$  はそれぞれ  $0.5 \leq x \leq 2.0$   
および  $10^{-6} \leq a \leq 10^{-3}$  なる条件を満たす  
数である)

で表わされるセリウム付活珪酸ストロンチ  
ウム熱蛍光性蛍光体。

(2) 前記組成式の  $x$  および  $a$  がそれぞれ  $0.6 \leq$



なる条件を満たす数であることを特徴とす  
る特許請求の範囲第1項記載の熱蛍光性蛍  
光体。

(3) 組成式が

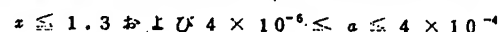


(但し  $x$  および  $a$  はそれぞれ  $0.5 \leq x \leq$   
 $2.0$  および  $10^{-6} \leq a \leq 10^{-3}$  なる条件を

満たす数である)

で表わされるセリウム付活珪酸ストロンチ  
ウム熱蛍光性蛍光体を用いた熱蛍光線量計  
素子。

(4) 前記組成式の  $x$  および  $a$  がそれぞれ  $0.6 \leq$



なる条件を満たす数であることを特徴とす  
る特許請求の範囲第3項記載の熱蛍光線量  
計素子。

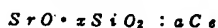
### 3 発明の詳細な説明

本発明は熱発光性蛍光体および熱発光線量計素子に関する。さらに詳しくは本発明はセリウム(Ce)付活珪酸ストロンチウム蛍光性蛍光体およびこの蛍光体を用いた熱発光線量計素子に関する。

熱発光性蛍光体(以下「TL蛍光体」と言う)は主としてその相対熱発光強度と照射放射線量との比例関係を利用した熱発光線量計(以下「TLD」と言う)の素子として用いられる。従来TL蛍光体は数多く知られているが、実際にTLD素子として利用できるものは数少なく、現在TLD素子として実用されているTL蛍光体は弗化リチウム蛍光体(LiF)、弗化カルシウム蛍光体(CaF<sub>2</sub>)、トリウム付活硫酸カルシウム蛍光体(CaSO<sub>4</sub>:Tm)、テルビウム付活珪酸マグネシウム蛍光体(Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Tb)等わずかに数種類にすぎない。最近のTLDの普及をみると、その高感度性、取扱いの簡便性、高精度等の点か

りも高感度の熱発光特性を示すことを見出し本発明に至った。

本発明のCe付活珪酸ストロンチウム蛍光体はその組成式が



(但しxおよびaはそれぞれ $0.5 \leq x \leq 2.0$ および $10^{-6} \leq a \leq 10^{-3}$ なる条件を満たす数である)

で表わされるものである。熱発光強度の点から上記組成式のより好ましいxおよびa値範囲はそれぞれ $0.6 \leq x \leq 1.3$ および $4 \times 10^{-6} \leq a \leq 4 \times 10^{-4}$ である。上記組成式で表わされる本発明のTL蛍光体は以下に述べる製造方法によつて製造される。

まず蛍光体原料としては

- 1) SrOまたは硝酸塩、炭酸塩等の高温で容易にSrOに変わりうるストロンチウム化合物。
- 2) SiO<sub>2</sub>または珪酸等の高温で容易にSiO<sub>2</sub>に変わりうる珪素化合物。

特開昭54-78385(2)

ら個人被曝線量管理はもちろんのこと環境放射線量管理等の微小線量管理にまで用いられようとしている。このような状況において、従来のTLD素子よりもより高感度のTL素子、すなわち従来のTL蛍光体よりもより高感度のTL蛍光体が要望されている。

本発明はこの要望に答えてなされたものであり、従来の実用のTL蛍光体のうち最も高感度とされているMg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Tbよりも感度の高いTL蛍光体を提供することを目的とするものである。

さらに本発明は上記Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Tbを用いたTLD素子よりも感度の高いTLD素子を提供することを目的とするものである。

本発明者等は上記目的を達成するために母体の選択、母体を活性化する付活量の選択、母体と付活剤との組合せ等について種々の検討を行なった。その結果酸化ストロンチウム(SrO)と酸化珪素(SiO<sub>2</sub>)からなる複合酸化物を母体とし、これをCeで付活した蛍光体はMg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Tbよ

および3)Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>または硝酸塩、炭酸塩等の高温で容易にCe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に変わりうるセリウム化合物。

が用いられる。上記3つの蛍光体原料を化学量論的に



(但しxおよびaはそれぞれ $0.5 \leq x \leq 2.0$ および $10^{-6} \leq a \leq 10^{-3}$ なる条件を満たす数である)

なる混合組成式となるように秤量し、ボールミル、ミキサーミル等を用いて十分に混合する。熱発光強度の点から上記混合組成式のxおよびa値のより好ましい範囲はそれぞれ $0.6 \leq x \leq 1.3$ および $4 \times 10^{-6} \leq a \leq 4 \times 10^{-4}$ である。なお上記蛍光体原料1)および2)のかわり

組成式が



(但しxは上記と同じ定義を有する)

で表わされる珪酸ストロンチウムを用いても

よい。また上記蛍光体原料の他に通常珪酸塩蛍光体の製造においてしばしば用いられる  $NH_4Cl$ 、 $NH_4Br$  等の吸剤を併用するとさらに熱蛍光強度の優れた蛍光体を得られる場合がある。

次に上記蛍光体原料混合物をアルミナルツボ等の耐熱性容器に充填して空気中で焼成を行なう。焼成温度は800℃乃至1600℃が適当である。より好ましくは1000℃乃至1500℃である。焼成時間は充填量、焼成温度等によつて変るが、上記焼成温度範囲においては0.5時間乃至5時間が適当である。なお上記の焼成条件で蛍光体原料混合物を焼成して一旦TL蛍光体を生成せしめた後、さらに上記焼成条件と同じ条件で1度あるいは2度以上再焼成すれば熱蛍光強度のより良好なTL蛍光体を得ることができる。焼成後必要であれば洗浄、乾燥、ふるい等蛍光体製造においてしばしば採用される各操作を行なつてもよい。このようにして先に述べた組成式

第2図は本発明の  $SrO \cdot xSiO_2 : 0.0005Ce$  における  $x$  値 ( $SrO$  1モルに対する  $SiO_2$  のモル数)と熱蛍光強度との関係を示すグラフである。縦軸の熱蛍光強度は主ピーク強度であり、従来の  $Mg_2SiO_4 : 0.002Tb$  の主ピーク強度を100とした相対値で示してある。

第2図から明らかなように、本発明のTL蛍光体は  $x$  値が0.5より2.0の範囲で  $Mg_2SiO_4 : Tb$  よりも強い熱蛍光強度を示し、特に0.6より1.3の範囲で著しく強い熱蛍光強度 ( $Mg_2SiO_4 : Tb$  の5倍以上)を示す。なお第2図は  $SrO \cdot xSiO_2 : 0.0005Ce$  における  $x$  値と熱蛍光強度との関係を示すグラフであるが、 $Ce$  付活量 ( $a$  値)が変化しても  $x$  値と熱蛍光強度との関係は第2図と同じような傾向にあることが確認された。

第3図は本発明の  $SrO \cdot SiO_2 : aCe$  における  $a$  値 ( $SrO$  1モルに対する  $Ce$  のグラム原子数)と熱蛍光強度との関係を示すグラフである。第1図と同様に縦軸の熱蛍光強度は主

で表わされる本発明の  $Ce$  付活珪酸ストロンチウムTL蛍光体を得ることができる。

第1図は本発明のTL蛍光体の熱蛍光曲線を従来の  $Mg_2SiO_4 : Tb$  のそれと比較して例示するものであり、曲線  $a$  が本発明の  $SrO \cdot SiO_2 : 0.0005Ce$  の熱蛍光曲線、曲線  $b$  が  $Mg_2SiO_4 : 0.002Tb$  の熱蛍光曲線である。なお本発明のTL蛍光体 (曲線  $a$ ) の熱蛍光強度は1/5に縮小して描いたものである。

第1図から明らかなように、本発明のTL蛍光体は従来の  $Mg_2SiO_4 : Tb$  に比較して熱蛍光強度が著しく強い (すなわち高感度である)。また第1図から明らかなように、本発明のTL蛍光体は340~345℃に熱蛍光主ピークを有しており、この熱蛍光主ピークは  $Mg_2SiO_4 : Tb$  のそれよりも高温側にあるものであつて、このことは本発明のTL蛍光体の熱蛍光特性は  $Mg_2SiO_4 : Tb$  のそれよりも安定であり、フェーディングが起こりにくいことを意味する。

ピーク強度であり、従来の  $Mg_2SiO_4 : 0.002Tb$  の主ピーク強度を100とした相対値で示してある。

第3図から明らかなように、本発明のTL蛍光体は  $a$  値が  $10^{-6} \leq a \leq 10^{-3}$  の範囲で  $Mg_2SiO_4 : Tb$  よりも強い熱蛍光強度を示し、特に  $4 \times 10^{-6} \leq a \leq 4 \times 10^{-4}$  の範囲で著しく強い熱蛍光強度 ( $Mg_2SiO_4 : Tb$  の5倍以上)を示す。なお第3図は  $SrO \cdot SiO_2 : aCe$  における  $a$  値と熱蛍光強度との関係を示すグラフであるが、 $SiO_2$  量 ( $x$  値)が変化しても  $a$  値と熱蛍光強度との関係は第3図と同じような傾向にあることが確認された。

以上述べたように、本発明のTL蛍光体は従来の  $Mg_2SiO_4 : Tb$  よりも著しく高感度であり、またその熱蛍光特性は安定であつてTLD素子用蛍光体として優れたものである。以下に本発明のTL蛍光体を用いたTLD素子について述べる。

本発明のTL蛍光体をTLD素子のTL蛍

光体として使用することによつて、高感度のTLD素子を得ることができる。第1図乃至第3図から明らかなように、本発明のC・付活珪酸ストロンチウム蛍光体を用いたTLD素子は $Mg_2SiO_4:Tb$ を用いた従来のTLD素子のおよそ1~15倍の感度を有する。このように本発明のTLD素子は従来のTLD素子よりも高感度であるので、本発明のTLD素子を用いることによつてTLDリーダーの測光機器を簡略化できるしまた検量検出限界を下げるができる等低検量の測定精度を向上させることができる。

なお本発明のTLD素子の構成はTL蛍光体として本発明のC・付活珪酸ストロンチウム蛍光体を用いる他は従来のTLD素子と全く同じである。一般にTL蛍光体は粉末であり、その一定量はそのままTLD素子となり得る。しかし粉末のままでは取扱いが困難であるため、例えば不活性ガスと共にガラス管に封入するとか、少量の臭化カリウムの環

な成型剤と共に圧縮錠剤化するとか、または弗素樹脂、珪素樹脂の硬な耐熱性樹脂中に埋入する等適当な手段により固形成、つまり素子化されている。本発明のTL蛍光体を素子化するにあつては、従来の方法がそのまま採用される。第4図は本発明のTLD素子を例示するものであり、(a)および(b)は柄付きガラス封入素子、(c)はロッド状素子、(d)はシート状素子、(e)はディスク状素子である。

以上説明したように、本発明のTL蛍光体は熱蛍光特性の優れたものであつて、TLD素子のTL蛍光体として使用することができる。このように本発明の工業的利用価値は非常に大きい。

次に実施例によつて本発明を説明する。

#### 実施例1

炭酸ストロンチウム	$SrCO_3$	29.5g
酸化珪素	$SiO_2$	8.4g
酸化セリウム	$Ce_2O_3$	0.0033g

上記各原料をボールミルによつて充分混合

した。得られる混合物をアルミナルツボに充填して空気中で1300℃の温度で1時間焼成した。焼成後、焼成物を冷却し、篩にかけた。このようにして $SrO \cdot 0.7SiO_2 : 0.00005Ce$ を得た。このTL蛍光体に管電圧120KVのX線を10R照射した後、その熱蛍光強度を測定したところ、主ピーク強度で従来実用の $Mg_2SiO_4 : 0.002Tb$ のおよそ10倍であつた。

実施例2

炭酸ストロンチウム	$SrCO_3$	29.5g
酸化珪素	$SiO_2$	8.4g
酸化セリウム	$Ce_2O_3$	0.020g

上記各原料をボールミルによつて充分混合した。得られる混合物をアルミナルツボに充填して空気中で1300℃の温度で2時間焼成した。焼成後、焼成物を冷却し、篩にかけた。このようにして $SrO \cdot 0.7SiO_2 : 0.0003Ce$ を得た。実施例1と同様にこのTL蛍光体の熱蛍光強度を測定したところ、 $Mg_2SiO_4 : 0.002Tb$ のおよそ15倍であつた。

#### 実施例3

炭酸ストロンチウム	$SrCO_3$	29.5g
酸化珪素	$SiO_2$	12.0g
酸化セリウム	$Ce_2O_3$	0.0066g

上記各原料をボールミルによつて充分混合した。得られる混合物をアルミナルツボに充填して空気中で1200℃の温度で2時間焼成した。焼成後、焼成物を冷却し、篩にかけた。このようにして $SrO \cdot SiO_2 : 0.0001Ce$ を得た。実施例1と同様にこのTL蛍光体の熱蛍光強度を測定したところ、 $Mg_2SiO_4 : 0.002Tb$ のおよそ8倍であつた。

#### 4 図面の簡単な説明

第1図は本発明のC・付活珪酸ストロンチウム蛍光体の熱蛍光曲線を従来の $Mg_2SiO_4:Tb$ のそれと比較して示すものであり、曲線aが本発明のC・付活珪酸ストロンチウム蛍光体の熱蛍光曲線、曲線bが $Mg_2SiO_4:Tb$ の熱蛍光曲線である。なお曲線aの熱蛍光強度は1/5に縮小して描いてある。

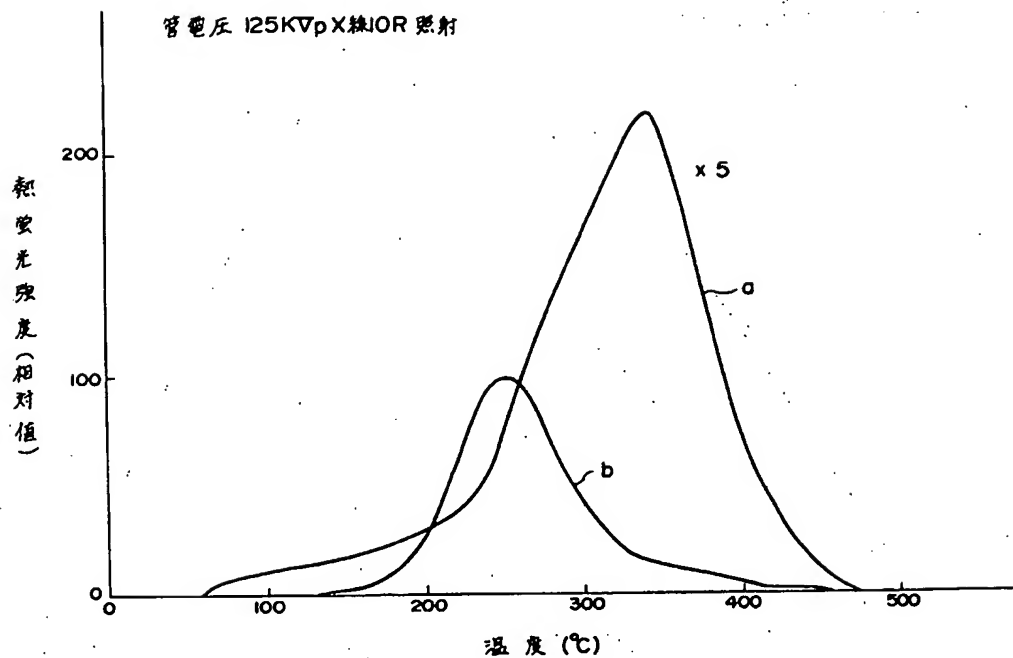
第2図は本発明のC<sub>6</sub>付活珪酸ストロンチウム蛍光体における $\alpha$ 値(SrO1モルに対するSiO<sub>2</sub>のモル数)と熱蛍光強度との関係を示すグラフである。

第3図は本発明のC<sub>6</sub>付活珪酸ストロンチウム蛍光体における $\alpha$ 値(SrO1モルに対するC<sub>6</sub>のグラム原子数)と熱蛍光強度との関係を示すグラフである。

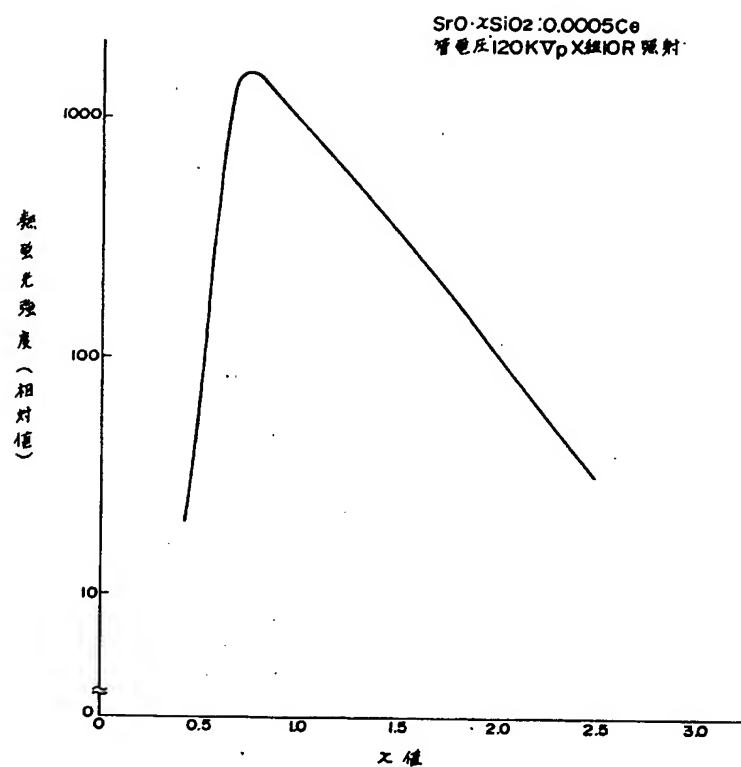
第4図は本発明のTLD素子を例示するものである。

特許出願人 大日本硝子株式会社  
代理人 弁理士 柳 田 征 史  
外 1 名

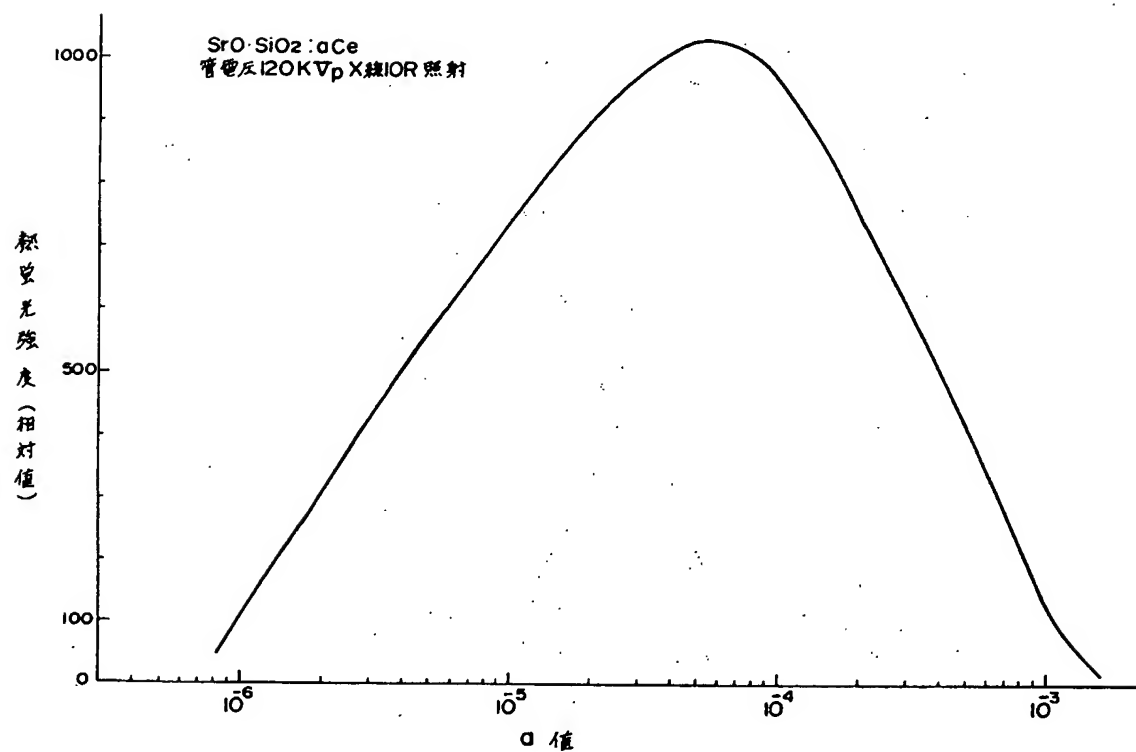
第 1 図



第 2 圖



第 3 圖



第 4 図

